УДК 546.161,541.127/4

ФТОРИДНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ РУТИЛОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В.А. Карелин, О.В. Каменева

Северская государственная технологическая академия
E-mail: vladimir@seversk.tomsknet.ru

Выполнено термодинамическое исследование процесса фторирования рутилового концентрата элементным фтором с использованием компьютерной программы "ASTRA". Изучены кинетические особенности процесса и проведена их математическая обработка. Обсуждены условия проведения процесса в промышленном оборудовании.

В настоящее время существуют две схемы переработки титансодержащих концентратов: сернокислотная и хлоридная. При использовании сернокислотной технологии происходит существенное загрязнение окружающей среды, а получаемый диоксид титана имеет высокую стоимость. Ежегодно зарубежными фирмами в окружающую среду сбрасываются сотни тысяч тонн сульфатсодержащих отходов (в виде $CaSO_4$). Хлоридный способ производства диоксида титана считается более благоприятным в экологическом отношении. В тоже время и в этом случае, образуются огромные количества газовых, жидких и твердых хлоридных производственных сбросов, а общее извлечение титана в очищенный хлорид не превышает 89 мас. %. При мировом производстве пигментного диоксида титана 2750 тыс. т/год будет образовываться 1467 тыс. т/год или 4890 т/сут вредных хлоридных производственных твердых отходов (при условии перевода всех заводов на хлоридную технологию) [1, 2].

Все это является предпосылкой для разработки и создания более прогрессивной и перспективной фторидной технологии по переработке титансодержащих концентратов. Одним из наиболее распространенных титансодержащих концентратов, применяемых в технологии, является рутиловый. В настоящей работе в качестве сырьевого источника предлагается использовать рутиловый концентрат Тарского месторождения (Омская область), состав которого приведен в табл. 1 [3].

Таблица 1. *Химический состав рутилового концентрата Тарского месторождения (Омская область)*

Вещество	Содержание, мас. %
TiO_2	93,2
SiO_2	1,8
FeO	1,5
Fe_2O_3	1,2
Al_2O_3	1,0
MnO	0,6
CaO	0,4
MgO	0,2
V_2O_5	0,1

Разрабатываемая нами фторидная технология получения титана в виде высокочистого металлического порошка включает следующие стадии: фторирование рутиловых концентратов, выделение образовавшегося TiF_4 из газового потока и электролитическое восстановление титана во фторидном расплаве. Основное преимущество этой технологии состоит в том, что элементный фтор, образующийся в процессе получения титана, вновь возвращается в начало процесса на фторирование рутила. Фториды нелетучих примесей, входящих в состав рутилового концентрата, используют в металлургической промышленности в качестве раскислителей стали. Летучие фториды, содержание которых не превышает ~2 % от основного компонента, подлежат переработке. Поэтому оценочное количество образующихся по предлагаемой технологии отходов будет значительно меньшим, чем по хлоридной и сульфатной технологиям.

В связи с этим, в первую очередь были изучены физико-химические аспекты процесса фторирования диоксида титана и соединений, входящих в состав рутилового концентрата, элементным фтором (F_2).

Для термодинамического описания процесса фторирования диоксида титана выбраны следующие реакции [3]:

$$TiO_2+2F_2 \rightarrow TiF_4\uparrow+O_2, \quad (1)$$
$$SiO_2+2F_2 \rightarrow SiF_4\uparrow+O_2, \quad (2)$$
$$MgO+F_2 \rightarrow MgF_2+0{,}5O_2; \quad (3)$$
$$MnO+F_2 \rightarrow MnF_2+0{,}5O_2; \quad (4)$$
$$Al_2O_3+3F_2 \rightarrow 2AlF_3\downarrow+1{,}5O_2, \quad (5)$$
$$FeO+1{,}5F_2 \rightarrow FeF_3\downarrow + 0{,}5O_2, \quad (6)$$
$$Fe_2O_3+3F_2 \rightarrow 2FeF_3+1{,}5O_2; \quad (7)$$
$$CaO+F_2 \rightarrow CaF_2\downarrow+0{,}5O_2, \quad (8)$$
$$V_2O_5+5F_2=2VF_5\uparrow+2{,}5O_2. \quad (9)$$

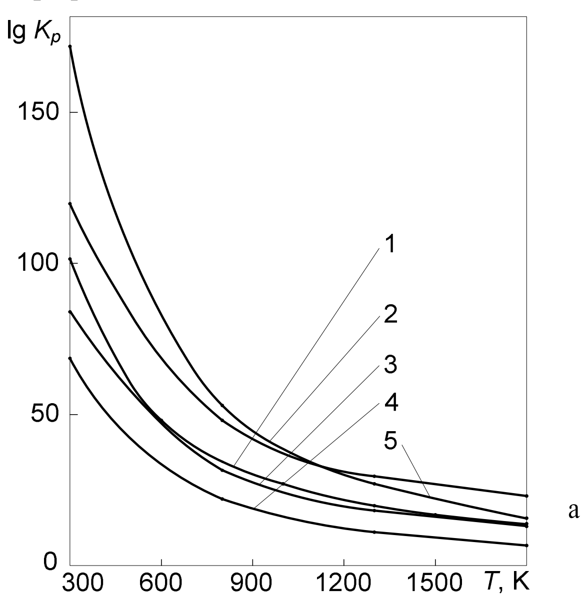
В результате фторирования образуются: газовая фаза, содержащая TiF_4, SiF_4, VF_5, твердый остаток – FeF_3, AlF_3, MnF_2, CaF_2, MgF_2 и непрореагировавшие оксиды.

Зависимость изменения логарифма константы равновесия этих реакций от температуры $\lg K_p=f(T)$ представлена на рис. 1.

Термодинамическое исследование процесса фторирования TiO_2 элементным фтором показывает, что образование тетрафторида титана (TiF_4) протекает во всем рассматриваемом диапазоне температур (от 298 до 1800 K). Фторирование оксидов примесных элементов также происходит во всем рассматриваемом температурном диапазоне.

Из рис. 1 видно, что рассматриваемые процессы фторирования с термодинамической точки зрения не имеют ограничений, являются необратимыми и

протекают с образованием целевых продуктов в виде фторидов.



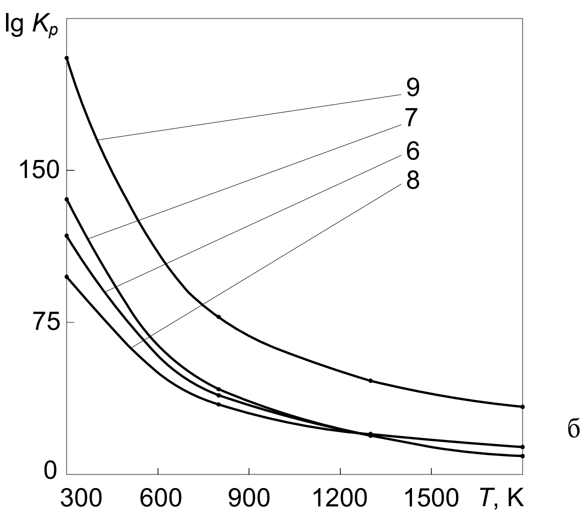


Рис. 1. *Зависимость изменения lgK_p от температуры реакций фторирования компонентов рутилового концентрата*

Выполнены также исследования равновесного состава изолированной термодинамической системы с использованием пакета программ термодинамических расчетов «ASTRA», разработанных в МВТУ им. Н.Э. Баумана [4]. Эти исследования проводили для следующего состава рутилового концентрата, мас. %: 48,43 TiO_2; 0,92 FeO; 1,03 SiO_2; 0,56 Al_2O_3; 0,15 Cr_2O_3; 0,12 CaO; 0,06 V_2O_5, что составляет 51,27 % от исходной смеси. Остальное – стехиометрически необходимое для фторирования количество фтора и его избыток.

При проведении исследований в указанном температурном диапазоне возможно существование следующих продуктов реакций: O_2, $CaF_{2тв}$, $TiF_{4тв}$, $TiO_{2тв}$, SiF_4, CrF_6, TiF_4, $SiOF_2$, $AlF_{3тв}$, $V_2O_{5тв}$, $FeF_{3тв}$, FeF_3, AlF_3, V_4O_{10}, F_2, F, F_2O, FO, Fe_2F_6, Al_2F_6, TiF_3, FeF_2, Fe_2O_3. В связи с большим количеством образующихся в данной системе химических соединений, при анализе были отброшены вещества, концентрация которых в исследуемой области температур была менее 0,0001 моль/кг, что не превышает 0,01 % от концентрации целевых продуктов TiF_4 и O_2.

В результате выполненного исследования установлено, что основными газообразными продуктами процесса фторирования являются TiF_4 и O_2.

На рис. 2 представлена зависимость изменения массовой концентрации TiF_4 (*C*, мас. %) в продуктах реакции от температуры (*T*, K) процесса фторирования.

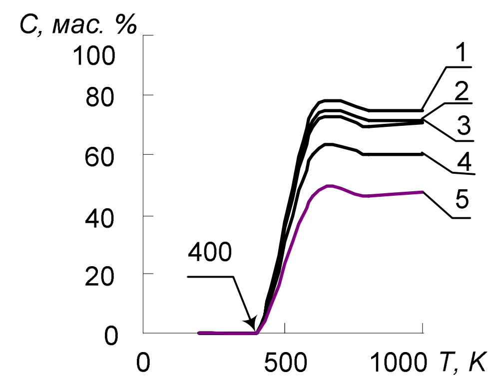


Рис. 2. *Зависимость содержания TiF_4 от температуры для различных соотношений реагентов: 1) стехиометрия по F_2; 2) избыток 10 % по F_2; 3) избыток 50 % по F_2; 4) недостаток 10 % по F_2; 5) недостаток 50 % по F_2*

Из рис. 2 видно, что более высокое содержание целевого продукта (TiF_4) наблюдается при стехиометрическом соотношении фаз, однако в исследованиях показано, что в этом случае в системе будет находиться некоторое количество непрореагировавшего TiO_2. В связи с этим оптимальные условия проведения процесса фторирования – 10 %-ный избыток F_2.

В табл. 2 приведен равновесный состав продуктов процесса фторирования рутилового концентрата при 10 %-ном избытке фтора.

Таблица 2. *Содержание продуктов реакции фторирования, мас. % (при содержании исходных веществ 48,43 мас. % TiO_2, 48,75 мас. % F_2, остальное примеси) P=0,1 МПа. Избыток фтора 10 % от стехиометрии**

T, K	$TiF_{4\,(тв)}$	$TiF_{4\,(г)}$	$V_2O_{5\,(тв)}$	$F_{2\,(г)}$
473	72	0	$5{,}34\cdot10^{-2}$	4,4
673	72	$4{,}59\cdot10^{-2}$	$5{,}34\cdot10^{-2}$	4,4
873	0	71,6	$5{,}34\cdot10^{-2}$	4,4
1073	0	71,6	$5{,}32\cdot10^{-2}$	4,3
1273	0	71,6	$5{,}29\cdot10^{-2}$	3,7

**Содержание $O_{2(г)}$, $CaF_{2(тв)}$, $SiF_{4(г)}$, $AlF_{3(тв)}$ и $FeF_{3(тв)}$ в продуктах реакции практически не изменяется и составляет 20, $1{,}3\cdot10^{-1}$, 1,7, $8{,}8\cdot10^{-1}$ и 1,38 мас. % соответственно*

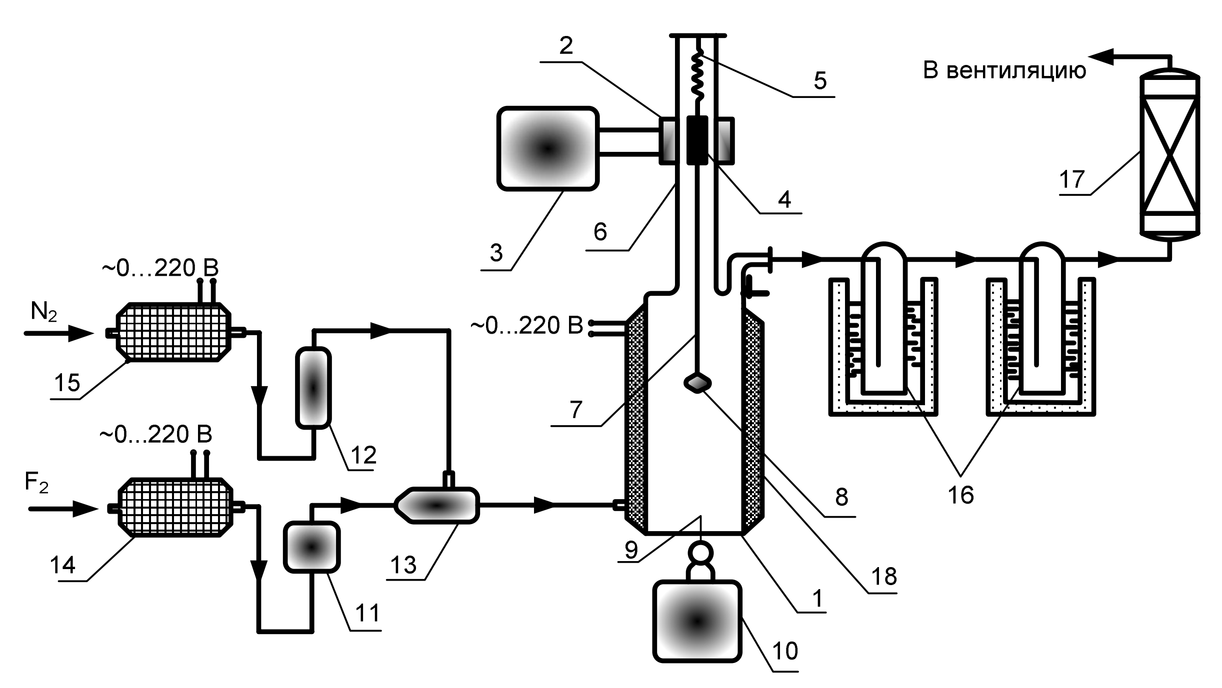


Рис 3. *Схема экспериментальной установки фторирования основного компонента рутилового концентрата – TiO_2: 1) реактор фторирования; 2) индукционная катушка; 3) регистрирующий прибор; 4) электромагнитная катушка; 5) пружина из Мо; 6) измерительное устройство; 7) молибденовая нить; 8) чашечка из никелевой фольги; 9, 10) система регулирования и регистрации температуры; 11, 12) система регулирования расхода газа; 13) узел подачи фтора и аргона; 14, 15) нагреватели фтора и азота; 16) узел конденсации летучих фторидов; 17) линия очистки отходящих газов; 18) обогреватель реактора 1*

Из полученных результатов следует, что заметное образование газообразного тетрафторида титана начинается при температуре выше 400 K и его количество доминирует во всем температурном диапазоне. При фторировании образуются также нелетучие фториды – CaF_2, AlF_3 и FeF_3.

Основной компонент рутилового концентрата – TiO_2 фторируется образованием летучего фторида – TiF_4.

Для подтверждения термодинамических расчётов и изучения особенностей процесса фторирования основного компонента рутилового концентрата – TiO_2 выполнены кинетические исследования на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 3.

Основной элемент этой установки – вертикальный реактор фторирования – 1, изготовленный из коррозионно-стойкого во фторидных средах сплава ЭИ-943. Для запуска процесса фторирования предназначен электрообогреватель – 18.

В крышку реактора впаяна латунная трубка, внутри которой находится измерительный элемент – отожженная молибденовая пружина, одним концом закрепленная на заглушке, другим – соединенная со стальным плунжером индукционной катушки – 2 измерительного и регистрирующего прибора – 3. К нижнему концу плунжера на подвесе из молибденовой нити прикреплена чашечка из никелевой фольги – 8. Перед реактором – 1 расположен узел подачи фтора и азота – 13. Для регулирования и регистрации температуры предназначен датчик – 9 и система – 10. Расходы газообразных фтора и азота регулируют системами – 11, 12. На выходе из реактора расположен узел конденсации летучих фторидов – 16. Санитарную очистку отходящих газов от фторсодержащих примесей проводят на линии – 17.

Для уменьшения влияния тепла реакции на изотермические условия в схеме опытной установки предусмотрено разбавление фтора азотом. Предварительный подогрев реакционной газовой смеси осуществляют в змеевике, расположенном на наружной поверхности реактора. Использование массивного металлического реактора и примененного метода подвода реакционной газовой смеси позволили свести до минимума температурный градиент: навеска – реакционная газовая смесь.

Кинетику процесса фторирования TiO_2 элементным фтором изучали на порошках с гранулометрическим составом от $2{\cdot}10^{-6}$ до $2{\cdot}10^{-5}$ м с площадью удельной поверхности 3,5 $м^2/г$.

Исследования выполняли на образцах TiO_2 массой 280 мг с толщиной слоя навески до 4 мм в температурном диапазоне 580...830 °С. В ходе проведения процесса фторирования при контролируемых температуре и парциальном давлении фтора непрерывно фиксировали массу образца. Фторирование проводили техническим фтором, который очищали от HF сорбцией на таблетированном NaF при 370...380 K. Для отвода выделяющегося при фторировании тепла и создания изотермических условий фтор разбавляли инертным газом – азотом.

Эта реакция, протекающая на поверхности соприкосновения твердой и газообразной фаз, складывается из следующих основных стадий:

1. транспорта реагирующего газа к поверхности твердого;
2. сорбции газа на поверхности твердого;
3. химической реакции сорбированного газа с твердым;
4. десорбции газообразного TiF_4 с поверхности твердого;
5. транспорта десорбированного TiF_4.

Скорость взаимодействия TiO_2 со фтором определяется наиболее медленным из этих процессов. Процессы 1 и 5 – диффузионного характера; для очень тонкого слоя материала роль их сравнительно невелика, поэтому скорость фторирования в основном определяется процессами 2, 3 и 4. В свою очередь, скорость всех этих процессов обусловливается температурой; скорость процесса 2 зависит как от величины поверхности твердого вещества, так и от парциального давления фтора в системе. Таким образом, скорость взаимодействия TiO_2 с фтором определяется температурой, парциальным давлением фтора и физико-химическими характеристиками исходного вещества.

Качественными наблюдениями установлено, что при температуре 580 K и ниже процесс фторирования протекает медленно, вероятно, с образованием твердого оксифторида или газообразного тетрафторида титана. Первое соединение образует пленку на поверхности частиц диоксида титана, которая практически останавливает процесс. С заметной скоростью реакция протекает лишь при температуре 630 K, а при 830 K скорость реакции постепенно возрастает, и улетучивание титана в виде тетрафторида заканчивается в течение 12...14 мин.

Кинетические зависимости фторирования диоксида титана фтором имеют S-образную форму, характерную для гетерогенных процессов «газ-твердое» [5]. На зависимости скорости от времени можно выделить три участка: 1 – индукционный период, характеризующийся низкой скоростью и связанный с превращением исходного диоксида титана в промежуточные оксифториды. В течение индукционного периода происходит формирование поверхности раздела фаз, состоящей из промежуточного соединения (оксифторида титана). Атомы фтора диффундируют внутрь исходного твердого реагента, образуя зародыши промежуточных соединений. На стадии 2 – по мере возникновения новых зародышей скорость возрастает, достигая максимального значения, и дальнейший ход кинетических кривых определяется продвижением поверхности раздела фаз. На стадии 3 – сокращение площади поверхности за счет расхода твердого реагента приводит к уменьшению скорости превращения [6].

Зависимости скорости от времени фторирования при 580 K характеризуется большим индукционным периодом. Значительное увеличение скорости фторирования в диапазоне 780...830 K можно объяснить тем, что реакция переходит в режим горения. Необходимо отметить, что реакция фторирования протекают со значительным выделением тепла, поэтому довольно трудно выдержать изотермические условия процесса.

Математическая обработка количественных данных по взаимодействию диоксида титана с фтором была проведена по трем уравнениям: Гистлинга, «сокращающейся» сферы и Яндера [3].

Уравнение Гистлинга используется для описания скорости процесса во внешнедиффузионной области:

$$1-(1-\alpha)^{2/3}=k\tau,$$

где α – степень превращения реагирующего вещества, k – константа скорости, τ – время.

Уравнение «сокращающейся» сферы применимо для описания кинетической области:

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau,$$

а для описания скорости реакций, в ходе которых образуются достаточно плотные пленки продуктов, замедляющие поступление газообразного реагента (элементного фтора) к реакционной поверхности реагирования (диффузионная область), используют уравнение Яндера

$$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=k\tau.$$

Применимость представленных выше уравнений для описания механизма фторирования определялась по максимальному коэффициенту корреляции зависимостей $k=f(\alpha,t)$ для каждого исследуемого формального кинетического уравнения.

На рис. 4–6 приведены соответствующие зависимости (в скобках указаны температуры проведения процесса фторирования).

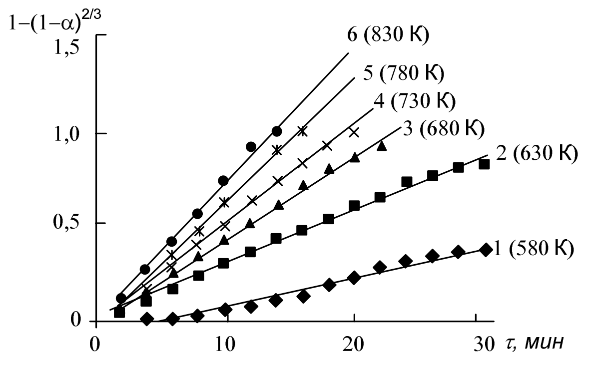


Рис. 4. *Зависимость $1-(1-\alpha)^{2/3}=f(\tau)$ для уравнения Гистлинга*

Из представленных данных видно, что экспериментальные данные наиболее точно (коэффициент корреляции 0,96...0,99) приближаются к функции, описываемой уравнением Гистлинга. Это уравнение выведено из предположения, что скорость процесса определяется диффузией молекул фторирующего реагента и возгоняющихся продуктов фторирования: TiF_4, SiF_4, O_2 и др.) в пространство между зернами, которое полагается бесконечным [6].

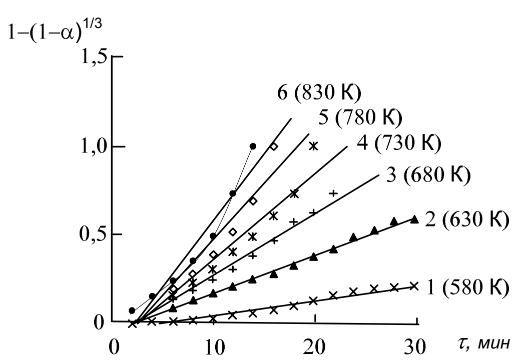


Рис. 5. *Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\ln\tau)$ для уравнения «сокращающейся» сферы*

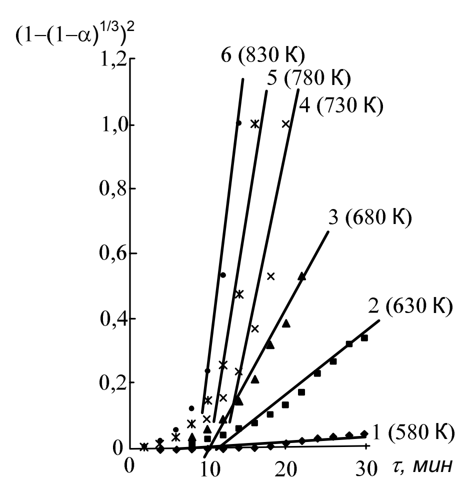


Рис. 6. *Зависимость $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=f(\ln\tau)$ для уравнения Яндера*

Влияние температуры на скорость фторирования диоксида титана, рассчитанное по уравнению Гистлинга, приведено на рис. 7.

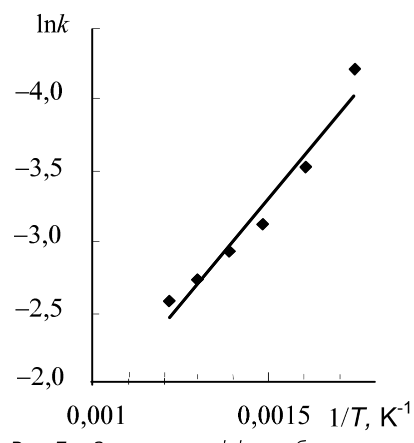


Рис. 7. *Зависимость lnk от обратного значения абсолютной температуры*

Для определения энергии активации процесса (E_a) проведена линеаризация зависимости, представленной на рис. 7.

Как видно из этих данных, прямо пропорциональная зависимость наблюдается на протяжении всего температурного диапазона процесса фторирования за исключением начальной и конечной стадий. Отклонение от прямолинейной зависимости в начале процесса обусловлено заполнением системы инертным газом – азотом, который необходим для удаления воздуха из системы; в течение последней стадии процесса фторируется не TiO_2, а образовавшийся промежуточный оксифторид титана.

По наклону прямой в аррениусовских координатах определено значение кажущейся энергии активации (24600 Дж/моль) и предэкспоненциальный множитель (k_0=3,063 мин$^{-1}$) процесса фторирования диоксида титана элементным фтором.

Таким образом, кинетическое уравнение фторирования TiO_2 имеет вид:

$$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=3{,}063\cdot e^{\frac{24600\pm100}{RT}}\varepsilon.$$

Необходимо отметить, что все описанные выше закономерности относятся к случаю использования большого избытка фтора. На практике обычно используют минимальный избыток фтора. При образовании из TiO_2 промежуточных фторидов скорость процесса достаточно велика, и фтор можно использовать практически нацело. При получении же из промежуточных фторидов тетрафторида титана можно добиться количественного использования фтора лишь при очень длительном соприкосновении твердой и газовой фаз; это возможно при противоточном процессе, когда свежий фтор подается на обработку частично профторированного продукта, а отходящие газы обрабатывают свежий диоксид титана.

В статических условиях (или при недостаточной интенсивности перемешивания) и при высоких концентрациях фтора может происходить значительное перегревание твердого материала. Так как промежуточный оксифторид титана и примеси, присутствующие в исходном рутиловом концентрате, обладают способностью спекаться, плохое перемешивание твердой и газовой фаз может привести к оплавлению материала и к еще большему ухудшению условий контакта фаз. Поэтому выгоднее проводить процесс образования тетрафторида титана в газовой взвеси. В этих условиях разогрев частицы весьма незначителен, т.к. ее температура практически равна температуре газа [7].

В результате исследования процесса:

– изучены термодинамические особенности процесса фторирования рутилового концентрата элементным фтором; показано, что с термодинамической точки зрения процесс не имеет ограничений;
– определены кинетические закономерности процесса фторирования диоксида титана элементным фтором в температурном интервале 580...830 K, установлено, что реакция ограничена диффузионными факторами – энергия активации составляет 24600 Дж/моль;
– отмечено, что фторирование целесообразно проводить в газовой взвеси, когда температура частицы практически равна температуре газа и ее перегревания не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. 2: – М.: МИСИС, 1996. – 382 с.
2. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 431 с.
3. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 184 с.
4. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов.– М.: Наука, 1986. – 261 с.
5. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.
6. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 622 с.
7. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология переработки ядерного топлива и его радиохимическая переработка. – М.: Атомэнергоиздат, 2006. – 561 с.

УДК 546.824-31.661.878